Die Zersetzung isomerer Schwermetallthiossulfate

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Franz Trefny

aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. April 1936.

Tag der Promotion: 14. OKT 1936

Druck: Hugo Sensch, Berlin SO 16.

376

Referenten:

Professor Dr. M. Bodenstein.
Professor Dr. P. A. Thiessen.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Die Existenz einer isomeren Thioschwefelsäure wurde schon vielfach vermutet. So glaubte Drechsel[1]), zwei Isomere der Thioschwefelsäure erhalten zu haben.

In neuerer Zeit erhielten P. R. Ray und N. S. Maulik[2]) komplexe Thiosulfate, aus deren anormalen Zerfallsreaktionen sie schlossen, daß Salze einer isomeren Thioschwefelsäure vorlagen.

Sie haben Salze einer komplexen Thioschwefelsäure hergestellt, etwa von der Formel $K_4[(CN)_5 \cdot Co \cdot S_2O_3]$ und konnten die dazugehörige freie komplexe Säure isolieren. Die Lösung dieser Säure zersetzte sich je nach den Bedingungen in verschiedener Art und Weise. Erhitzte man sie, so gab sie eine Abscheidung von freiem Schwefel und schwefliger Säure. Gewann man kristallisierte Säure und löste sie dann in kaltem Wasser, so zerfiel sie in Schwefelwasserstoff und beträchtliche Mengen Schwefelsäure. Bewahrte man sie in festem Zustande auf, so trat in der Kälte schwache Entwicklung von Schwefeldioxyd auf. Aus den gemachten Beobachtungen schlossen die Autoren, daß die komplexe Säure in zwei isomeren Formen auftritt. Sowohl die normale wie die Isosäure sollen durch Hydrolyse freie Thioschwefelsäure liefern.

Einfache Salze der isomeren Thioschwefelsäure zu gewinnen, gelang jedoch erst O. v. Deines und E. Christoph[3]). Sie fanden, daß bei der Herstellung von Schwermetalltrithionaten diese nach

$$S_3O_6'' + H_2O = S_2O_3'' + SO_4'' + 2\,H^{\cdot}$$

zerfielen. Durch Neutralisation der dabei entstehenden Schwefelsäure, die sonst zerstörend auf Thiosulfate wirkt, ergab sich ein Verfahren zur Darstellung von bisher unbekannten Schwermetallthiosulfaten. Es zeigte sich bei der Untersuchung der Eigenschaften dieser Salze, daß Verbindungen der vermuteten isomeren Thioschwefelsäure vorlagen. Die Analysen ergaben quantitativ die für Thiosulfat berechneten Verhältnisse von Metall zu Schwefel, aber die Lösungen der Salze entfärbten auffallenderweise kein Jod.

Soweit die bisherigen Beobachtungen über isomere Schwermetallthiosulfate. Wir haben nun im folgenden Eigenschaften einiger dieser Salze studiert und sie mit denen der normalen Schwermetallthiosulfate verglichen.

---

[1]) Drechsel, J. pr. Chem. (2) **4**, 20; (1871).

[2]) P. R. Ray und S. N. Maulik, Nature **127** (1931) 856; J. of Ind. Chem. Soc. **8** (1931) 307; Z. f. anorg. u. allg. Chem. **199** (1931) 353.

[3]) O. v. Deines und E Christoph, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **213** (1933) 209.

Versuchsteil.

Herstellung der Salze.

Für unsere Untersuchungen benutzten wir das isomere Kobaltthiosulfat und das isomere Manganthiosulfat, zum Vergleich das normale Kobaltthiosulfat.

Isomeres Kobaltthiosulfat[3]).

Äquivalente Mengen von Kobaltperchlorat (etwa 100 Gramm) und Kaliumtrithionat[4]) wurden in Lösung gemischt und das entstandene Kaliumperchlorat in der Kälte abgesaugt. Die Lösung wurde in einem 1-l-Claisenkolben nach Zusatz von Kobaltkarbonat ($^1/_4$ der Menge des Kobaltperchlorates) bei etwa 35° im Vakuum zur Trockne eingedampft, mit abs. Alkohol ausgezogen und der Extrakt nochmals im Vakuum zur Trockne eingedampft. Das so gewonnene Salz wurde über Chlorcalcium im Vakuumexsikkator aufbewahrt. Nach einiger Zeit wurde es staubtrocken. Die Analyse des Salzes ergab folgendes: In 0,545 g Salz waren 0,086 g Kobalt (1,456 Millimole) und 0,0933 g Schwefel (2,920 Millimole) enthalten. Das Molverhältnis Co : S war also 1 : 2,01.

Isomeres Manganthiosulfat[3]).

Die Herstellung dieses Salzes entspricht der des Kobaltthiosulfates, nur daß man statt mit abs. Alkohol mit abs. Aceton digeriert und das Salz zweckmäßig über Phosphorpentoxyd aufbewahrt. Die Analyse des Salzes ergab folgendes: In 0,828 g Salz waren 0,0896 g Mangan (1,631 Millimole) und 0,1140 g Schwefel (3,560 Millimole) enthalten. Das Molverhältnis Mn : S war also 1 : 2,18.

Normales Kobaltthiosulfat[5]).

Äquivalente Mengen von Strontiumthiosulfat und Kobaltsulfat wurden in konzentrierter Lösung gemischt, das entstandene Strontiumsulfat abgesaugt und die Lösung der Kristallisation überlassen. Eine andere von uns benutzte Herstellungsweise ist die aus Kaliumthiosulfat und Kobaltperchlorat. Die Analyse des Salzes ergab: In 0,3762 g Salze waren 0,0564 g Schwefel (1,76 Millimole) enthalten.

Eigenschaften.

Die isomeren Schwermetallthiosulfate bilden hygroskopische Kristallnadeln, die auch in organischen Flüssigkeiten wie Alkohol und Ketonen löslich sind. Bei längerem Stehen im Exsikkator spalten sie Schwefeldioxyd ab und bilden zum Teil Sulfat.

Lösungen von normalem Thiosulfat scheiden mit Salzsäure schon in der Kälte sehr schnell Schwefel aus, solche von isomerem Thiosulfat aber erst nach langem, kräftigen Erhitzen. Normale Schwermetallthiosulfate geben in wässriger Lösung unlösliche Sulfide, deren Bildung aber beim Isomeren unterbleibt.

---

[4]) Raschig S.- u. N.-Studien S. 296.
[5]) Gmelin-Kraut 58 2 (1932) 338.

Eine weitere Unterscheidungsreaktion zeigt sich im Verhalten gegen Ferrichlorid. Normales Thiosulfat gibt in der Kälte bei mäßigem Zusatz von $FeCl_3$ zunächst eine dunkelviolette Färbung, wahrscheinlich hervorgerufen durch vorübergehendes Auftreten von Ferrithiosulfat, das aber bald zerfällt, wobei Ferrotetrathionat entsteht, so daß die ursprüngliche Farbe der Lösung wieder hervortritt. Nach nochmaligem Zusetzen von $FeCl_3$ kann man abermals Dunkelfärbung beobachten. Diese Reaktion gibt das isomere Thiosulfat nicht, sondern die Lösung nimmt sogleich eine dem $FeCl_3$ entsprechende gelbe Färbung an, d. h. $Fe^{'''}$-Ion ist noch vorhanden, wie man durch Zusatz von normalem Thiosulfat beispielsweise feststellen kann, wobei sofort obige Reaktion eintritt.

Isomeres Thiosulfat entfärbt Jod nicht. Behandelt man dieses jedoch eine bestimmte Zeit mit Alkali, so wird alles isomere in normales umgelagert und die erforderliche Menge Jod entfärbt[3]).

Auf Grund dieser Beobachtungen haben wir die Zersetzung in neutraler und salzsaurer Lösung, die Polythionatbildung und die Umlagerng quantitativ untersucht.

Angewandte Analysenmethoden.

Die Untersuchung der Salze und deren Zersetzungsprodukte wurde nach folgenden Methoden ausgeführt:

K o b a l t : Als sicherste und bequemste Methode erwies sich die Bestimmung als anthranilsaures Kobalt[6]), welche dann später ausschließlich benutzt wurde.

M a n g a n : als Mn_3O_4 und als anthranilsaures Mangan[7]).

G e s a m t s c h w e f e l : Aufoxydation der Lösung mit Bromsalzsäure zu Sulfat und Bestimmung desselben mit Chlorbarium.

T h i o s u l f a t n o r m a l : durch Jodtitration.

S u l f a t : durch Fällung mit Bariumchlorid.

S u l f i t : Sulfit, welches im allgemeinen nur neben Sulfat zu bestimmen war, wurde zu Sulfat aufoxydiert und aus der Differenz Gesamtschwefel und Sulfat das Sulfit bestimmt. Neben Thiosulfat wurde es durch Titration mit und ohne Formaldehyd bestimmt.

P o l y t h i o n a t : Die Abwesenheit von Trithionat (auch Thiosulfat) wurde mittels $HgNO_3$ qualitativ bestimmt, das Vorliegen von Pentathionat mittels $AgNO_3 + NH_3$ sowie durch das Verhalten gegen Alkali bestätigt. Quantitativ wurde das Pentathionat nach Kurtenacker und Goldbach[8]) (Sulfitmethode) bestimmt.

S u l f i d : Dieses kam stets nur im Niederschlag vor und wurde aus diesem durch Aufoxydation zu Sulfat bestimmt.

---

[6]) Funk und Ditt, Z. f. anal. Chem. **93** (1933) 240.
[7]) Funk und Demmel, Z. f. anal. Chem. **96** (1934) 385.
[8]) Kurtenacker und Goldbach, Z. f. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927) 183.

Versuchsergebnisse.

I. Die Zersetzung des normalen Thiosulfates in neutraler Lösung bei Wasserbadtemperatur.

25 Millimole (10,390 g) normales Kobaltthiosulfat in 100 ccm Wasser werden 12 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. In der folgenden Tabelle 1 und 2 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Nach Filtration der Reaktionsflüssigkeit ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 1.

	I	II	III
1	7,367	2,102	4,175
2	7,422	2,132	4,180
3	7,342	2,072	4,184
4	7,381	2,098	4,168

Spalte I: Gesamtschwefel des Niederschlages in Gramm Bariumsulfat ($S'' + S$).

Spalte II: Menge des ausgefallenen Kobaltsulfids in Gramm anthranilsauren Kobalts (S'').

Spalte III: Sulfatmenge des Filtrates in Gramm Bariumsulfat (SO''_4).

Die folgende Tabelle 2 enthält die daraus berechneten Millimole.

Tabelle 2.

	elementarer Schwefel	Sulfat	Sulfid	Gesamt-Schwefel
1	25,21	17,88	6,34	49,43
2	25,35	17,90	6,43	49,68
3	25,20	17,92	6,25	49,37
4	25,28	17,85	6,33	49,46
Mittel	25,26	17,89	6,34	49,49
berechn.	25,00	18,75	6,25	50,00

Bei der Zersetzung des normalen Kobaltsalzes erhält man also aus 4 Molen Thiosulfat 1 Mol Sulfid, 3 Mole Sulfat und 4 Mole elementaren Schwefel.

Dieselbe Reaktion wurde mit isomerem Kobaltthiosulfat ausgeführt. Dabei scheidet sich Schwefel ab und im Filtrat, das sauer reagiert, befindet sich Sulfat. Doch ließ sich die Reaktion nicht zu Ende führen, denn wir fanden in den Endprodukten stets größere Mengen Thiosulfat vor. Wir brachen daher diese Versuche ab und setzten nun Formaldehyd zu.

Der Zusatz von Formaldehyd gibt uns die Möglichkeit, Zwischenprodukte bei der Zersetzung zu fassen. Etwa entstehendes Bisulfit bildet mit Formaldehyd eine Additionsverbindung und wird dadurch der weiteren Reaktion entzogen, entstehendes Sulfid reagiert mit Formaldehyd zu unlöslichem Thioformaldehyd.

II. Die Zersetzung des isomeren Thiosulfates in neutraler Lösung bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von Formaldehyd.

25 Millimole (9,358 g) isomeres Kobaltthiosulfat werden nach Zusatz von 10 ccm Formaldehyd (40%ig) in 100 ccm Wasser zwölf Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach Filtration der Reaktionsflüssigkeit eregben sich folgende Werte (Tabelle 3 und 4):

Tabelle 3.

	I	II
1	5,681	5,725
2	5,825	5,856
3	5,741	5,751
4	5,744	5,662

Spalte I: Gesamtschwefel des Niederschlages (Thioformaldehyd) in Gramm Bariumsulfat (S").

Spalte II: Sulfatmenge des Filtrats in Gramm Bariumsulfat (SO_4").

Die folgende Tabelle 4 enthält die daraus berechneten Millimole:

Tabelle 4.

	Sulfid	Sulfat	Gesamt-Schwefel
1	24,33	24,52	48,85
2	24,95	25,08	50,03
3	24,59	24,65	49,24
4	24,60	24,25	48,85
Mittel	24,62	24,63	49,25
berechn.	25,00	25,00	50,00

Es entsteht kein Kobaltsulfid, und das Filtrat reagiert sauer. Aus 1 Mol isomerem Thiosulfat also entsteht 1 Mol Sulfat und 1 Mol Sulfid.

III. Die Zersetzung des normalen Thiosulfates in neutraler Lösung bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von Formaldehyd.

25 Millimole (10,390 g) normales Kobaltthiosulfat werden nach Zusatz von 10 ccm Formaldehyd (40%ig) in 100 ccm Wasser zwölf Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach Filtration der Reaktionsflüssigkeit ergeben sich folgende Werte (Tabelle 5 und 6):

Tabelle 5.

	I	II	III
1	5,612	6,076	3,035
2	5,652	6,094	3,070
3	5,644	6,076	3,031
4	5,574	6,072	3,024

Spalte I: Gesamtschwefel des Niederschlages in Gramm Bariumsulfat ($S'' + S$).

Spalte II: Gesamtschwefel des Filtrates in Gramm Bariumsulfat ($SO_4'' + SO_3''$).

Spalte III: Sulfatmenge des Filtrates in Gramm Bariumsulfat (SO_4'').

Die folgende Tabelle 6 enthält die daraus berechneten Millimole:

Tabelle 6.

	elem. Schw. + Sulfid	Sulfat	Sulfit	Gesamt-Schwefel
1	24,03	13,00	13,02	50,05
2	24,26	13,15	12,95	50,36
3	24,17	12,98	13,04	50,19
4	23,87	12,95	13,05	49,87
Mittel	24,08	13,02	13,01	50,11
berechn.	25,00	12,50	12,50	50,00

Der Niederschlag enthält wenig Kobaltsulfid. Er ist etwas dunkel gefärbt. Dieses kann von vorher zersetztem Salz herrühren..

Aus 2 Molen normalem Thiosulfat entstehen also 1 Mol Sulfat, 1 Mol Sulfid, 1 Mol Sulfit und 1 Mol elementarer Schwefel.

IV. Die Zersetzung des isomeren Thiosulfates in saurer Lösung.

Die folgende Versuchsanordnung wurde derjenigen von Foerster und Umbach[9]) nachgebildet. Diese ließen eine bestimmte Menge einer verdünnten Natriumthiosulfatlösung tropfenweise zu 550 ccm siedender Salzsäure fließen. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte wurden in mit Eis gekühlter Cadmiumacetatlösung aufgefangen. Eine Zersetzung in Schwefelwasserstoff- und Schwefelsäure-Ionen gelang ihnen allerdings erst bei höheren HCl-Konzentrationen (3,5-n) und sehr niedriger Zugabegeschwindigkeit von Natriumthiosulfat. Wir änderten die Versuchsanordnung ab, indem wie die Salzsäure sofort auf die gesamte Lösung des isomeren Thiosulfates einwirken ließen, da eine Abscheidung von Schwefel hier nicht zu befürchten war.

Je $^1/_4$ Mol (116,0 g) isomeres Manganthiosulfat werden in 250 ccm 0,5-n bzw. 0,75-n HCl gelöst. Der Reaktionskolben wird erhitzt und die Flüssigkeit zwei Stunden in gelindem Sieden gehalten. Die Reaktionsprodukte werden nach den angegebenen Methoden untersucht (Tabelle 7).

[9]) Foerster u. Umbach, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 217 (1934) 175.

Tabelle 7.

	0.75 n-HCL	0.5 n-HCL
g-Schwefel	0,4485	0,4962
g-$BaSO_4$	17,09	17,55
g-$BaSO_4$-Gesamt	90,78	82,81
Destillat		
g-Schwefel	0,4832	0,4669
ccm $^1/_{10}$ Jod: H_2S	115,2	134,3
ccm $^1/_{10}$ Jod: $H_2S_2O_3$	10,1	17,6
ccm $^1/_{10}$ Jod: H_2SO_3	582,1	413,0
g-$BaSO_4$-Gesamt	14,06	12,10
Zersetzungskolben		
Millimole S	14,02	15,51
Millimole SO_4"	73,20	75,15
Millimole $S_n O_6$"-3	315,50	279,50
Destillat		
Millimole S	15,10	14,59
Millimole S"	11,52	13,43
Millimole S_2O_3"-S	2,01	3,52
Millimole SO_3"	58,20	41,30
Millimole SO_4"	—	7,00

ImPolythionatschwefel war kein Thiosulfat und kein Trithionatschwefel vorhanden, denn der Niederschlag mit $HgNO_3$ war rein gelb. Die qualitativen Reaktionen ($AgNO_3$ + NH_3 und Alkali) deuteten einwandfrei auf Pentathionat hin.

Aus den beiden obigen Parallelversuchen, die zwar untereinander eine genügende Übereinstimmung zeigen, läßt sich aus den gefundenen Zersetzungsprodukten wenig über den eigentlichen Verlauf der sauren Zersetzung des isomeren Salzes aussagen. Das Auffallende war nur die verhältnismäßig hohe Ausbeute an Pentathionat, die uns dazu führte, einen Vergleich mit dem bekannten Versuch von Raschig[10]) anzustellen, der Natriumthiosulfat in stark saurer Lösung in Gegenwart von Arsen fast quantitativ in Pentathionat überführte. Es bestand also hier die Möglichkeit, Thiosulfat ohne Arsenzusatz in Pentathionat zu überführen, nur schien unsere Versuchsanordnung nicht die geeignete zu sein. Wir haben nun im folgenden unsere Versuchsanordnung im Sinne des Raschig-Versuches abgeändert.

Raschig ließ auf Natriumthiosulfat in Gegenwart von Arsen bei — 10° Salzsäure einwirken. Das ausgefallene Chlornatrium wurde abgesaugt und die Flüssigkeit eingedampft. Bei uns trat hier eine

[10]) Raschig, S. u. N.-Studien S. 274.

Schwierigkeit auf, und zwar bei der Trennung der entstandenen Pentathionssäure von dem Manganchlorid, da dieses in der Kälte auch nicht durch Alkohol vollständig zu entfernen war. Wir haben uns darauf beschränken müssen, den Pentathionatgehalt der gesamten Lösung zu bestimmen.

40 g isomeres Manganthiosulfat (entsprechend 85 Millimolen oder 5,44 g Schwefel) wurden in 100 ccm Wasser gelöst und 50 ccm konz. HCl hinzugefügt. Eine besonders starke Kühlung (s. o.) war nicht unbedingt notwendig, weil Manganchlorid zu löslich ist, als daß es ausfallen könnte und eine Schwefelausscheidung nicht zu befürchten war. Die Vorproben zeigten wiederum, daß keine weiteren Polythionate als Pentathionat in der Lösung vorhanden waren. Die nach Kurtenacker und Goldbach[8]) untersuchte Lösung ergab für die Sulfitmethode folgende Werte: 588 ccm, 590 ccm, 586 ccm Jod, im Mittel also 588 ccm. Dieses entspricht einem Pentathionatgehalt von 29,4 Millimolen (d. i. 4,70 g Schwefel). Also waren 86,5% des ursprünglich vorhandenen Gesamtschwefels in Pentathionat übergegangen.

Es ist uns also gelungen, isomeres Thiosulfat fast vollständig o h n e Arsenitzusätze in Pentathionat zu überführen. Daß das normale Manganthiosulfat ohne Arsenitzusatz beim Ansäuern sofort Schwefel ausscheidet, analog dem Alkalithiosulfat, wurde durch einen besonderen Versuch nachgewiesen.

V. Die Kinetik der Umlagerung der Isomeren.

O. v. Deines und E. Christoph[3]) stellten fest, daß ganz frische wässrige Lösung von reinem isomeren Kobaltthiosulfat kein Jod entfärbt, daß aber eine Entfärbung von Jodlösung sofort stattfindet, wenn man sie mit Alkali versetzt, das ausgefallene Metallhydroxyd abfiltriert, nun mit Essigsäure wieder ansäuert und mit Jod versetzt. Bei der qualitativen Wiederholung der Versuche stellte es sich heraus, daß unsere wässrige Lösung bereits ohne Behandlung mit Alkali eine geringe Menge Jod verbrauchte, also schon beim Stehen etwas isomeres in normales Salz umgesetzt wird. Als wir dann die Lösung mit Alkali behandelten, ergaben sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure verschiedene Jodwerte, deren Unterschiede nicht auf Meßfehlern beruhen konnten. Wir fanden, daß der Jodverbrauch davon abhängig war, ob die Titration sofort oder nach längerem Einwirken von Alkali und darauffolgendem Ansäuern mit Essigsäure ausgeführt wurde. Es wurde daher versucht, die Abhängigkeit der Reaktion von Zeit und Konzentration zu bestimmen, und zwar mit folgender Apparatur.

Als Thermostaten benutzten wir einen mit Wasser gefüllten 20-l-Behälter mit einer mit Thermorelais gesteuerten Heizung und einem Rührer, als Reaktionsgefäß diente ein 500-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler. Ein Kapillarrohr, das an seinem nahe dem Boden des Reaktionsgefäßes befindlichen Ende ein Glasfrittefilter trug, ver-

band das Reaktionsgefäß mit einer vorgelegten Saugflasche. In diese wurden von Zeit zu Zeit Proben von etwa 30—40 ccm gezogen, die dort ungestört weiterreagierten, da die Saugflasche sich auch im Thermostaten befand. Über der Reaktionsflüssigkeit war eine Stickstoffatmosphäre.

In das Reaktionsgefäß wurden 150 ccm 1-n Kalilauge, 150 ccm wässrige isomere Kobaltthiosulfatlösung wechselnder Konzentration (0,120 n — 0,029 n) und 100 ccm Wasser gefüllt. Die OH-Konzentration war dann 0,375 n. Aus der Saugflasche wurden dann Proben von je 25 ccm mit der Pipette entnommen und in eine mit Eis gekühlte Lösung von 5 ccm 2-n Essigsäure und 200 ccm Wasser gegeben. Jetzt wurde die Zeit t_0 gestoppt. Als Endwert für t_∞ setzten wir den nach zweistündigem Sieden der alkalischen, mit Wasser verdünnten Probe erreichten Wert an, weil diese Zeit genügte, alles Thiosulfat in normales umzuwandeln.

Da es sich in Vorversuchen gezeigt hatte, daß die Reaktion wohl temperatur-, aber wahrscheinlich nicht konzentrationsabhängig war, berechneten wir die Reaktionskonstante k nach der Gleichung der monomolekularen Reaktion

$$kt = \ln \frac{a}{a-x}$$

Hierin bedeutet a die anfangs vorhandene Konzentration an isomerem Thiosulfat, x die zur Zeit t vorhandene.

Wir bestimmten die Reaktionskonstante bei vier verschiedenen Temperaturen (41°, 64°, 72° und 88°) und wechselten die Konzentration zwischen 120 und 29 Millimolen pro Liter. Die OH-Konzentration betrug 375 Millimole pro Liter. Tabelle 8 (Seite 12).

Bei den Versuchen (A und B) zeigte es sich, daß die Reaktion eine gewisse Zeit braucht (2—3 Minuten), ehe sie nach bestimmter definierter Reaktionsordnung verläuft. Dadurch erklären sich die im Anfang ausfallenden, stets zu hohen Werte für k. Wir warteten daher bei den folgenden Versuchen (a—h) stets fünf Minuten, bevor wir mit den Messungen begannen, um diese Zeit zu eliminieren.

Sie ist bedingt durch die im Anfang undefinierten Verhältnisse in der Lösung. So z. B. die Einstellung der Thermostatentemperatur und wahrscheinlich hauptsächlich durch das Ausfallen von Kobalthydroxyd, wobei eine kolloidale Verteilung desselben die Reaktion katalytisch beschleunigen dürfte. Die Dauer der Anfangszeit beträgt höchstens 2—3 Minuten. Nach Ablauf dieser Periode verläuft die Reaktion monomolekular, wie man aus den Versuchsergebnissen ersehen kann. Die Umlagerung ist in weiten Grenzen von der Konzentration unabhängig. Die Errechnung der Reaktionskonstanten nach der Gleichung der monomolekularen Reaktion ergibt befriedigend übereinstimmende Werte.

A) Temp = 64°; Konc = 106,2 M/l; OH = 0,353 M/l

t min	ccm $^1/_{10}$n Jod	k · 10^2
0	12,53	—
3,0	14,19	4,01*
6,5	15,74	3,77*
11,7	17,02	3,06
14,6	17,88	3,08
19,3	19,05	3,01
24,2	20,02	2,94
37,7	22,63	3,42
∞	26,61	—

Mittel k = 3,10

B) Temp = 64°; Konc = 66,8 M/l; OH = 0,562 M/l

t min	ccm $^1/_{10}$n Jod	k · 10^2
0	8,01	—
1,6	8,55	4,00*
4,3	9,28	3,65*
10,0	10,72	3,08
15,5	11,27	3,03
22,4	12,18	2,92
28,6	12,90	2,90
34,0	13,62	3,04
43,6	14,53	3,17
∞	16,70	—

Mittel k = 3,02

a) Temp = 64°; Konc = 120,0 M/l; OH = 0,312 M/l

t min	ccm $^1/_{10}$n Jod	k · 10^2
0	13,11	—
4,4	15,27	3,10
7,9	16,73	3,05
10,4	17,69	3,03
14,7	19,15	3,00
21,2	21,07	3,00
34,2	23,64	3,02
37,6	24,55	3,00
50,5	26,29	2,98
∞	30,00	—

Mittel k = 3,02

b) Temp = 64°; Konc = 35,0 M/l; OH = 1,070 M/l

t min	ccm $^1/_{10}$n Jod	k · 10^2
0	3,80	—
7,5	4,86	3,10
11,4	5,30	3,30*
16,6	5,81	3,00
21,6	6,24	3,01
29,4	6,79	3,02
37,4	7,24	3,00
41,5	7,44	3,01
50,4	7,76	2,99
∞	8,90	—

Mittel k = 3,03

c) Temp = 41°; Konc = 108,8 M/l; OH = 0,345 M/l

t min	ccm $^1/_{10}$n Jod	k · 10^2
0	12,02	—
4,0	12,69	1,12
10,4	13,67	1,10
18,2	14,66	1,05
23,0	15,33	1,07
30,6	16,30	1,08
41,3	17,28	1,03
59,3	19,25	1,09
87,5	21,40	1,10
∞	27,21	—

Mittel k = 1,08

d) Temp = 41°; Konc = 46,0 M/l; OH = 0,815 M/l

t min	ccm $^1/_{10}$n Jod	k · 10^2
0	5,31	—
15,6	6,29	1,10
25,6	6,77	1,09
29,5	6,99	1,07
36,6	7,34	1,08
45,7	7,67	1,05
53,6	7,94	1,03
57,9	8,21	1,09
65,5	8,46	1,08
∞	11,52	—

Mittel k = 1,07

e) Temp = 72°; Konc = 109,6 M/l; OH = 0,342 M/l

t min	ccm $^1/_{10}$n Jod	k · 10^2
0	12,30	—
1,2	13,03	4,04
4,4	14,80	4,07
6,3	15,72	4,05
10,4	17,43	3,98
13,6	18,65	4,00
22,6	21,35	4,01
28,4	22,55	3,99
47,4	25,20	4,06
∞	27,42	—

Mittel k = 4,03

f) Temp = 72°; Konc = 57,6 M/l; OH = 0,650 M/l

t min	ccm $^1/_{10}$n Jod	k · 10^2
0	6,12	—
2,7	6,97	4,01
7,2	8,23	4,08
10,2	8,94	4,07
15,4	9,93	3,99
22,9	11,09	4,00
26,5	11,45	3,90
36,8	12,56	4,09
41,8	12,90	4,08
∞	14,40	—

Mittel k = 4,03

g) Temp = 88°; Konc = 26,0 M/l; OH = 1,440 M/l

t min	ccm $^1/_{10}$n Jod	k · 10^2
0	2,90	—
3,0	3,56	7,15
5,7	4,02	6,98
8,1	4,36	6,90
18,5	5,14	6,74
22,6	5,62	7,06
27,3	5,79	6,90
33,8	5,96	6,75
∞	6,51	—

Mittel k = 6,93

h) Temp = 88°; Konc = 103,2 M/l; OH = 0,363 M/l

t min	ccm $^1/_{10}$n Jod	k · 10^2
0	13,00	—
3,3	15,72	7,15
7,9	18,40	6,94
17,3	21,92	6,93
22,4	23,05	6,85
28,0	23,88	6,73
33,3	24,52	6,94
∞	25,80	—

Mittel k = 6,92

Die Berechnung der Aktivierungswärme geschieht nach der bekanten Arrhenius'schen Gleichung:

$$\log \frac{k_1}{k_2} = \frac{A}{4{,}573} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

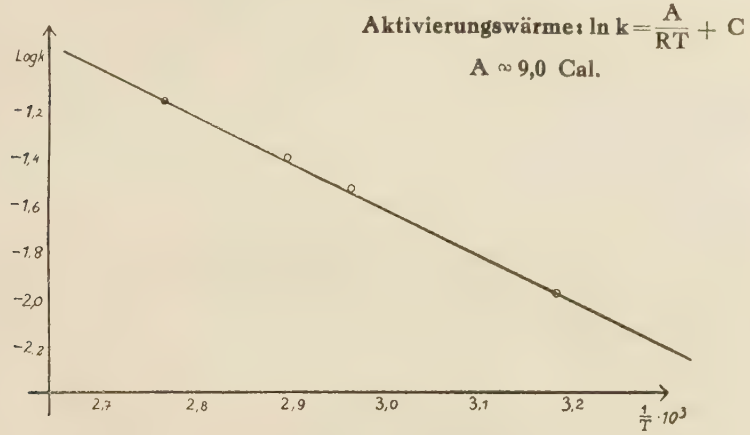
wobei k_1 und k_2 die mittleren Reaktionskonstanten bei den Temperaturen T_1 und T_2 bedeuten. Die Werte der Aktivierungswärme für die einzelnen Temperaturdifferenzen sind in folgender Tabelle 9 zusammengestellt:

Tabelle 9.

T_1	T_2	$k_1 \cdot 10^2$	$k_2 \cdot 10^2$	A Cal
361	314	6,93	1,08	8,86
345	314	4,03	1,08	9,09
361	337	6,93	3,02	8,46
337	314	3,02	1,08	9,33
361	345	6,93	4,03	8,56
345	337	4,03	3,02	8,31

Im Mittel beträgt A = 8,77 Cal.

In der folgenden Kurve ist 1/T gegen log k aufgetragen und daraus die Aktivierungswärme abzulesen.



Besprechung der Versuche.

Der Zerfall des isomeren Thiosulfates in neutraler wässriger Lösung im Vergleich zum normalen Thiosulfat zeigt deutlich die Verschiedenheit dieser beiden Isomeren. Man könnte den Zerfall des normalen Thiosulfates etwa folgendermaßen deuten:

Das Kobaltthiosulfat bildet zunächst, entsprechend dem Silberthiosulfat, Trithionat und Sulfid.

$$2\,S_2O_3'' = S'' + S_3O_6'' \qquad (1)$$

Das Trithionat zersetzt sich dann weiter nach der Gleichung

$$S_3O_6'' + H_2O = 2\,H^{\cdot} + SO_4'' + S_2O_3'' \qquad (2)$$

Gleichzeitig zerfällt weiteres Thiosulfat durch Säureeinfluß nach

$$2\,H^{\cdot} + S_2O_3'' = H_2O + SO_2 + S \qquad (3)$$

Nach Foerster und Hornig[11]) reagieren:

$$2\,H^{\cdot} + S'' + SO_3'' = S_2O_2'' + 2\,H^{\cdot} \quad (4)$$

$$H_2O + S_2O_2'' + SO_3'' = 3\,SO_2'' + 2\,H^{\cdot} \quad (5)$$

$$2\,H^{\cdot} + 2\,SO_2'' = S_2O_3'' + H_2O \quad (6)$$

$$4\,H^{\cdot} + S'' + SO_2'' = 2\,S + 2\,H_2O \quad (7)$$

Außerdem könnte nun noch folgende Reaktion erfolgen:

$$SO_3'' + S = S_2O_3'' \quad (8)$$

Als Summengleichung ergibt sich:

$$6\,H^{\cdot} + 3\,SO_3'' + 2\,S'' = 2\,S_2O_3'' + S + 3\,H_2O \quad (9)$$

Infolge des Gleichgewichts:

$$6\,H^{\cdot} + 3\,SO_3'' = 3\,H_2SO_3 = 3\,H_2O + 3\,SO_2 \quad (10)$$

ergibt sich aus 9 und 10:

$$3\,SO_2 + 2\,S'' = 2\,S_2O_3'' + S \quad (11)$$

Die sich aus diesen Teilgleichungen zusammensetzende Zersetzung des normalen Kobaltthiosulfates erfolgt also nach

$$6\,S_2O_3'' + 3\,S'' = 3\,S_3O_6'' \quad (1)$$

$$3\,S_3O_6'' + 3\,H_2O = 6\,H^{\cdot} + 3\,SO_4'' + 3\,S_2O_3'' \quad (2)$$

$$6\,H^{\cdot} + 3\,S_2O_3'' = 3\,H_2O + 3\,SO_2 + 3\,S \quad (3)$$

$$3\,SO_2 + 2\,S'' = 2\,S_2O_3'' + S \quad (11)$$

$$\overline{4\,S_2O_3 = S'' + 3\,SO_4'' + 4\,S} \quad (12)$$

Versetzt man die neutrale Lösung des normalen Kobaltthiosulfates mit einem Überschuß von Formaldehyd, so ist die Zusammensetzung der Zersetzungsprodukte eine andere, weil der Formaldehyd das Weiterreagieren von S'' und HSO_3' verhindert, indem diese von ihm gebunden werden. Die Reaktionsgleichungen bleiben, soweit der Formaldehyd nicht eingreifen kann, dieselben, wie der Versuch bestätigt.

$$2\,S_2O_3'' + CH_2O + 2\,H^{\cdot} = CH_2S + S_3O_6'' + H_2O \quad (1a)$$

$$S_3O_6'' + H_2O = 2\,H^{\cdot} + SO_4'' + S_2O_3'' \quad (2)$$

$$2\,H^{\cdot} + S_2O_3'' = H_2O + SO_2 + S \quad (3)$$

$$\overline{2\,S_2O_3'' + CH_2O + 2\,H^{\cdot} = CH_2S + SO_4'' + S + SO_2 + H_2O} \quad (13)$$

wobei HSO_3' an Formaldehyd gebunden ist.

Die Zersetzung des isomeren Thiosulfates verläuft anders. Eine Bildung von HSO_3' ist ausgeschlossen, da bei der Zersetzung mit Formaldehyd keines gefunden wurde. Die Zerfallsgleichung der Formaldehyd-Thiosulfatlösung ist

$$S_2O_3'' + H_2O = SO_4'' + S'' + 2\,H^{\cdot} \quad (14)$$

Eine Bildung von Kobaltsulfid ist ausgeschlossen, da bei der Zersetzung freie Säure entsteht.

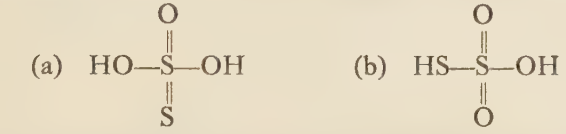
Theoretische Betrachtungen.

Es zeigt sich also aus unseren Versuchen, daß sich die isomeren Schwermetallthiosulfate bei ihren Zersetzungen in saurer bzw. neutraler Lösung vollkommen anders verhalten als die normalen. Dazu kommt der von uns kinetisch untersuchte Befund, daß die isomeren

[11]) Foerster und Hornig, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 125 (1922) 86.

Schwermetallthiosulfate mit Alkali in normale Thiosulfate umgewandelt werden können. Demnach existieren also keine beständigen isomeren Alkalithiosulfate. Diesen Unterschied im Verhalten der beiden Schwermetallthiosulfate hat man wohl in der Verschiedenheit im Aufbau des Thiosulfatmoleküls zu suchen, und zwar in der Ladung und Stellung des in den Sulfitteil eingelagerten Schwefels. Daß die schweflige Säure in zwei verschiedenen Formen auftritt, hat schon Raschig[12]) diskutiert. Auch die Existenz zweier isomerer Thioschwefelsäuren ist mehrfach vermutet worden[1]) [2]).

Wie wir in der Einleitung erwähnten, haben P. R. Ray und S. N. Maulik an Hand ihrer Versuche zwei verschiedene Formen der Thioschwefelsäure gefordert und sie folgendermaßen formuliert:



Die Zersetzung kann auf zwei verschiedenen Wegen vor sich gehen. In beiden Fällen wird 1 Atom Schwefel abgespalten, der als elementarer Schwefel bzw. als S" auftritt. Die Verfasser zeigen nun, daß die Zersetzung der Thioschwefelsäure davon abhängig ist, ob sich die Ladung an einem Sauerstoffatom bzw. an dem koordinierten Schwefelatom befindet.

Ferner kommen H. Basset und R. G. Durrant[13]) bei einer Überlegung über die Art der Entstehung der Thioschwefelsäure aus H_2S und H_2SO_3 indirekt zu der Auffassung, daß in der Thioschwefelsäure eine Verschiedenart der S- und O-Atome vorliegen kann und eine isomere Thioschwefelsäure der Form HO · S · O · S · OH möglich ist. Diese Formel der Thioschwefelsäure läßt sich aber schwer durch Versuche belegen und hat nur ein theoretisches Interesse.

Die Konstitutionsformel der normalen Thiosulfate liegt aber bisher ebenfalls in der Literatur noch keineswegs fest. So findet man bald die eine, von P. R. Ray angegebene Formel, bald die andere[14]) für das Thiosulfatmolekül, ohne allerdings in diesem Falle das Auftreten von zwei Isomeren damit andeuten zu wollen.

Hieraus ersieht man die Schwierigkeit, aus den bisher vorhandenen experimentellen Grundlagen eine endgültige Formel aufzustellen. Doch möchten wir betonen, daß wir die Formel für zwei Isomere nur für die Salze der Thioschwefelsäuren gelten lassen, weil wir an Hand unserer Versuche in bezug auf die freie Thioschwefelsäure zu einem anderen Schluß gelangen müssen.

Vergleichen wir die ausgeführten Zersetzungsreaktionen der isomeren Schwermetallthiosulfate mit den bisher bekannten Thiosulfat-

---

[12]) Raschig, S.- u. N.-Studien S. 238.
[13]) H. Basset und R. G. Durrant, Journ. Chem. Soc. (1927) 1401.
[14]) Abegg 4, 1 533.

zersetzungen, so müssen wir feststellen, daß sie analog denjenigen laufen, die bisher mit stark angesäuerten normalen Thiosulfatlösungen angestellt wurden, d. h. wo freie Thioschwefelsäure vorhanden war[9]) [10]) [15]).

Das legt die Vermutung nahe, daß wir im isomeren Schwermetallthiosulfat denselben Thiosulfatmoleküle-Aufbau zu erwarten haben wie in der freien Thioschwefelsäure. Diese Vermutung läßt sich nun ebenfalls gut mit der Tatsache in Einklang bringen, daß wir mit Alkali isomeres Schwermetallthiosulfat in normales umwandeln konnten. Es findet dabei wahrscheinlich eine Umgruppierung bzw. Umladung innerhalb des Thiosulfatmoleküls statt, und zwar genau dieselbe, nur im entgegengesetzten Sinne, wie es der Fall ist, wenn wir durch Säure aus Alkalithiosulfat die freie Thioschwefelsäure bilden. Dieses aber führt zu der Annahme der Existenz nur e i n e r freien Thioschwefelsäure.

Zusammenfassung.

1. Die Eigenschaften des isomeren Kobaltthiosulfates werden im Vergleich zum normalen Kobaltthiosulfat untersucht.

2. Die Zersetzung des isomeren Salzes bei Wasserbadtemperatur in Gegenwart von Formaldehyd läuft nach

$$S_2O_3'' + H_2O = S'' + SO_4'' + 2\,H^{\cdot}.$$

3. Die Zersetzung des normalen Salzes gibt unter denselben Bedingungen $2\,S_2O_3'' = S'' + SO_4'' + SO_2 + S$.

4. Ohne Zusatz von Formaldehyd verläuft die Reaktion weiter, indem S'' und SO_2 reagieren. Als Summengleichung erhält man $4\,S_2O_3'' = S'' + 3\,SO_4'' + 4\,S$.

5. In saurer Lösung geht das isomere Thiosulfat in der Kälte o h n e A r s e n z u s a t z zu 86,5% in Pentathionat über.

6. In alkalischer Lösung wird isomeres Thiosulfat in normales umgewandelt. Dieser Vorgang wird kinetisch untersucht. Es wird gefunden, daß er monomolekular verläuft.

7. Aus den gefundenen Reaktionskonstanten wird die Aktivierungswärme A zu 8,77 kcal. errechnet.

8. An Hand der Versuche wird ausgeführt, daß wohl zwei isomere Thiosulfate existieren, es aber wahrscheinlich nur e i n e freie Thioschwefelsäure gibt, deren Aufbau dem isomeren Molekül entsprechen muß.

---

[15]) Colson, Bull. Soc. Chim. 34 II (1880) 66; Vaubel, Ber. 22 I (1889) 1686; Vortmann Ber. 22 II (1889) 2307.

Die vorhiegende Arbeit wurde von November 1934 bis Januar 1936 im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Besonderen Dank bin ich Herrn Dr. von Deines für seine Anregungen und sein förderndes Interesse schuldig.

Herrn Prof. Dr. Bodenstein danke ich für Überlassung von Institutsmitteln und für seine Hilfe bei der Bendigung der Arbeit.

Lebenslauf.

Ich wurde am 15. Oktober 1913 als Sohn des Schneidermeisters Franz Trefny und seiner Ehefrau Theresie, geb. Vitek, in Berlin geboren. Nach dreijährigem Besuch der Volksschule, kam ich auf das Friedrichs-Real-Gymnasium zu Berlin. Ab Obersekunda ging ich auf die Oberrealschul-Abteilung der Anstalt über. Am 1. März 1932 ging ich mit dem Abitur ab.

Ich begann nun mein Chemiestudium am physikalisch-chemischen Institut. Am 29. Mai und 14. Juni 1933 legte ich das erste Verbandsexamen ab, worauf am 25. Juli 1933 und am 14. November 1934 das zweite folgte. Meine Doktorarbeit konnte ich unter der Leitung von Dr. v. Deines ausführen. Die Beendigung der Arbeit erlebte mein Doktorvater leider nicht mehr. Er starb im März 1935, und ich vollendete sie unter Leitung von Prof. Bodenstein.

An dieser Stelle möchte ich meinen akademischen Lehrern im Besonderen den Herren Professoren und Dozenten Bodenstein, Günther, Leux, Nernst, Schlenk, Schröer, Riesenfeld, Wehnelt und Wohl meinen Dank aussprechen.